

DOI: doi.org/10.21009/03.SNF2017.02.MPS.08

PEMBUATAN *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER* (MIP) MELAMIN MENGGUNAKAN METODE *COOLING-HEATING*

Nurhamidah^{1,a)}, Popo Marinda¹, Erry Koryanti², Idha Royani^{2,b*)}

¹Program Studi Magister Fisika, Pascasarjana Universitas Sriwijaya,
Jl. Padang Selasa 542, Bukit Besar, Palembang, Sumatera Selatan.

²Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Sriwijaya, Kampus Indralaya, Ogan Ilir, Sumatera Selatan

Email: ^{a)}nmida53@gmail.com, ^{b*)}idharoyani@unsri.ac.id

Abstrak

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) melamin telah berhasil dibuat menggunakan metode *cooling-heating*. Melamin sebagai *template* dimasukkan ke dalam pelarut (etanol + aquabides), kemudian ditambahkan monomer fungsi (*methacrylic acid*), *cross-linker* (*ethylene glycol dimethacrylate*), dan inisiator (benzoi peroksida). Larutan pra-polimer tersebut diaduk kemudian didinginkan di dalam lemari pendingin dengan suhu -5°C selama 1 jam, lalu dipanaskan di dalam oven dengan suhu 75°C selama 7 jam. Waktu yang dibutuhkan untuk pembuatan polimer padat MIP melamin dengan metode *cooling-heating* lebih efisien jika dibandingkan dengan metode yang menggunakan aliran nitrogen pada larutan pra-polimer kemudian diletakkan di dalam *water bath* dan disinari UV. *Template* di dalam partikel polimer dibuang dengan mencuci partikel polimer secara berulang untuk meningkatkan efektivitas pembentukan rongga. Selanjutnya, MIP dikarakterisasi menggunakan FTIR. Hasil FTIR menunjukkan bahwa absorbansi pada bilangan gelombang $1000\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ciri khas dari bilangan gelombang gugus amina, untuk polimer yang belum dicuci memiliki puncak yang lebih tinggi yaitu 0,25 dibandingkan dengan MIP melamin yaitu 0,14.

Kata-kata kunci: MIP, melamin, *cooling-heating*, FTIR

Abstract

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) of melamine has been made using *cooling-heating* method. Melamine as the template is inserted into the solvent (ethanol + aquabidest), then added functional monomer (*methacrylic acid*), a *cross-linker* (*ethylene glycol dimethacrylate*), and an initiator (*benzoyl peroxide*). The pre-polymer solution was cooled in a refrigerator at -5°C for an hour, and was heated in an oven at 75°C for 7 hours. The time is required to create a solid polymer MIP melamine with *cooling-heating* method is more efficient than the method use nitrogen flowing in the pre-polymer solution and then is put in a water bath and exposed to UV. Template in the polymer particles is removed by washing the polymer particles repeatedly to increase the effectiveness of cavities formation. Furthermore, MIP characterized use FTIR. The FTIR results show that the absorbance at $1000\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ wave number which is characteristic of the amine group wave number, for the unwashed polymer has a higher peak of 0,25 is compared with melamine MIP of 0,14.

Keywords: MIP, melamine, *cooling-heating*, FTIR

PENDAHULUAN

Melamin adalah senyawa organik dengan rumus kimia $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ dan memiliki nama IUPAC 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina yang sering dikombinasikan dengan formaldehid, kombinasi tersebut biasa disebut dengan resin melamin. Resin melamin sering digunakan dalam pembuatan papan tulis, peralatan dapur, dan *filter* komersial [1]. Melamin juga memiliki kandungan nitrogen yang tinggi

(66,6% berat), yang membuatnya menarik untuk digunakan sebagai protein “palsu”. Melamin sebagai protein palsu digunakan dalam pembuatan susu formula bayi. Departemen Kesehatan Cina melaporkan bahwa pada akhir November 2008, 294.000 bayi telah terkena dampak dari susu formula yang terkontaminasi melamin dan lebih dari 50.000 bayi telah dirawat di rumah sakit, serta enam bayi meninggal dunia [2]. Pada tahun 2015, Gabriel dkk melakukan penelitian terhadap suplemen nutrisi di Afrika Selatan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terdapat 47% dari semua produk yang diteliti positif mengandung melamin [3]. Produk yang terkontaminasi melamin jika dikonsumsi dapat mengakibatkan pembentukan kristal dalam ginjal, yang menyebabkan gagal ginjal dan kematian, kelainan sel sperma, kerusakan kandung kemih dan alat reproduksi [1,3,4].

Diperlukan teknik untuk menganalisis melamin tersebut, yang membutuhkan selektifitas tinggi, sensitif, akurat, mudah, dan menggunakan biaya yang murah. Penentuan melamin sebagian besar menggunakan teknik kromatografi cair, *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) dan *liquid chromatography-gabungan mass spectrometry* (LC-MS-MS). Namun, metode tersebut membutuhkan biaya investasi dan operasional yang tinggi serta untuk operator harus memiliki keterampilan khusus [5,6].

Sebuah teknik sederhana yang digunakan untuk menganalisis melamin yang terkontaminasi di dalam suatu produk adalah teknik *molecular imprinting*. *Molecular Imprinting Polymer* adalah suatu teknik pembuatan polimer dengan mensintesis analit, pelarut, monomer fungsi, *crosslinker*, dan inisiator melalui proses polimerisasi. Polimer yang dihasilkan selanjutnya diekstraksi untuk membuang analit/*template* yang digunakan. Dari hasil proses ekstraksi tersebut akan dihasilkan polimer yang memiliki rongga (*cavities*) yang biasa disebut *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). Rongga-rongga yang dihasilkan berfungsi untuk mengenal molekul dengan ukuran, struktur serta sifat-sifat fisika dan kimia yang sama dengan *template*. Keutamaan dari MIP adalah bisa diterapkan untuk banyak bidang, misalnya bidang kimia dan biologi, makanan, kromatografi, ekstraksi fase padat, serta bidang kesehatan [7,8].

Pada umumnya para peneliti menggunakan aliran nitrogen dalam penyusunan MIP pada larutan pra-polimer, kemudian diletakkan di dalam *water bath* atau *oil bath* dengan waktu sesuai *template* yang digunakan [6,9,10,11,12,13,14]. Aliran nitrogen bertujuan untuk menghilangkan oksigen yang dapat menghambat atau mengganggu polimerisasi [8,13,15,]. Telah dilaporkan dalam tulisan Royani dkk pada tahun 2014, bagaimana cara menggunakan metode *cooling-heating* dalam pembuatan MIP atrazin. Selain MIP atrazin, metode *cooling-heating* juga telah diterapkan dalam pembuatan MIP glukosa dan MIP theophylline [16,17]. Metode *cooling-heating* adalah metode yang menggunakan proses pendinginan dan pemanasan pada proses polimerisasi. Waktu yang dihasilkan dari metode *cooling-heating* lebih efisien jika dibandingkan dengan penelitian yang menggunakan aliran nitrogen pada larutan pra-polimer, kemudian diletakkan di dalam *water bath* atau *oil bath* [8,17].

METODE PENELITIAN

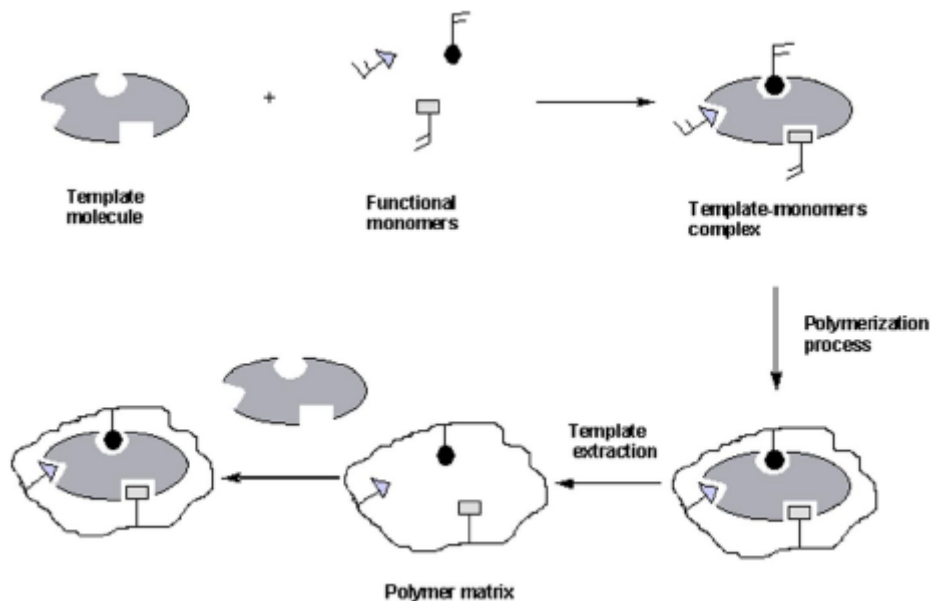
Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah melamin, *methacrylic acid* (MAA), *ethylene glycol dimethacrylate* (EDMA), benzoil peroksida (BPO), etanol, aquabides, metanol, dan asam asetat. Semua bahan dibeli dari Sigma Aldrich.

Metode

Secara umum proses pembuatan MIP dijelaskan melalui **Gambar 1**. **Gambar 1** menjelaskan molekul *template* berikatan dengan monomer fungsi. Hasil dari ikatan tersebut kemudian dilakukan proses polimerisasi untuk menghasilkan polimer padat. Selanjutnya, polimer tersebut dilakukan proses ekstraksi atau pembuangan *template* untuk menghasilkan rongga yang memiliki ukuran sama dengan *template* yang digunakan. Polimer yang memiliki rongga tersebut disebut dengan MIP.

Rongga-rongga yang dihasilkan berfungsi untuk mengenal kembali target yang memiliki sifat fisika dan kimia yang sama dengan *template* yang digunakan.



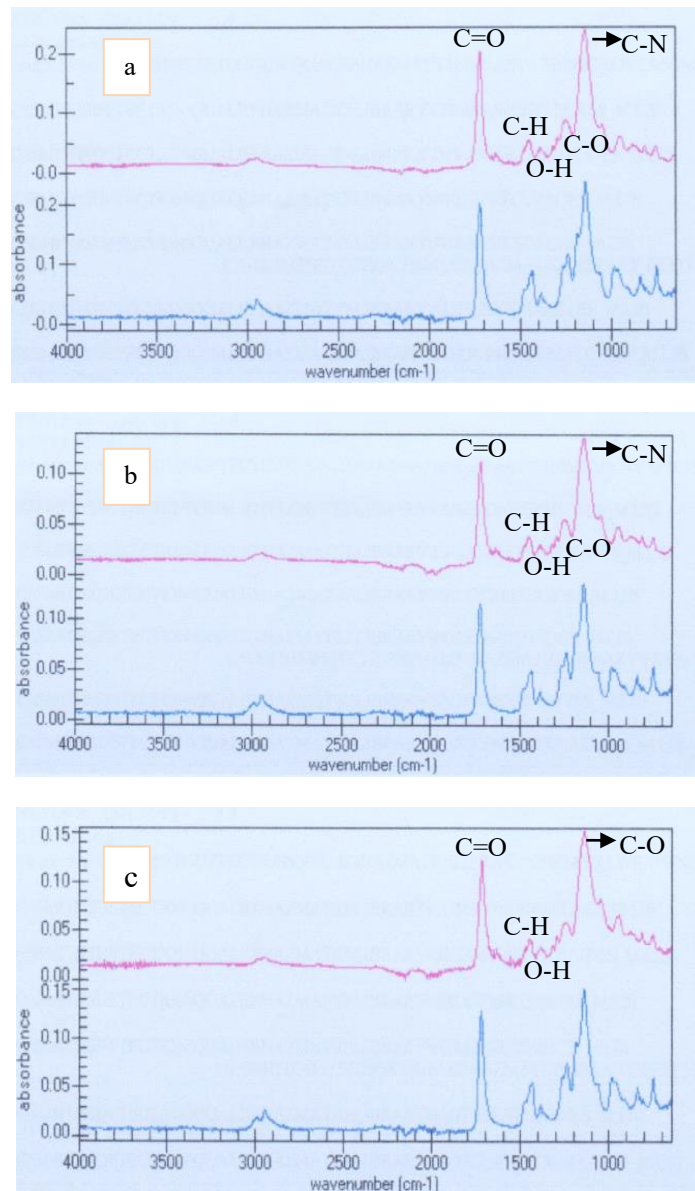
GAMBAR 1. Proses pembuatan MIP [18]

Dalam pembuatan MIP melamin, metode yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan proses polimerisasi dan proses pembuangan *template*. Proses polimerisasi dilakukan dengan menggunakan metode *cooling-heating*. Metode *cooling-heating* dalam penelitian ini dimulai dengan memasukkan melamin sebagai *template* (0,03 g) ke dalam wadah yang telah berisi etanol + aquabides sebagai pelarut (2,5 mL + 0,75 mL), kemudian ditambahkan MAA sebagai monomer fungsi (0,25 mL), EDMA sebagai *cross linker* (2,825 mL) dan BPO sebagai inisiator (0,03 g). Larutan pra-polimer tersebut diaduk dan dipanaskan selama 15 menit, kemudian larutan tersebut dimasukkan ke dalam botol-botol kecil dan ditutup rapat. Selanjutnya larutan pra-polimer didinginkan dengan memasukkan larutan tersebut ke dalam lemari pendingin dengan suhu -5°C selama 1 jam, kemudian dipanaskan di dalam oven dengan suhu 75°C selama 7 jam. Setelah proses pemanasan selesai dilakukan akan didapatkan polimer padat. Selain membuat MIP, di dalam penelitian ini juga membuat *Non Imprinted Polymer* (NIP). NIP dibuat dengan cara yang sama, tetapi tanpa menambahkan melamin sebagai *template*. NIP digunakan sebagai bahan perbandingan dengan MIP.

Metode berikutnya yaitu proses pembuangan *template*. Di dalam penelitian ini, proses pembuangan *template* dilakukan dengan menggunakan metode pencucian berulang. Metode pencucian berulang dilakukan dengan cara merendam partikel polimer menggunakan metanol, lalu dicuci dengan metanol dan asam asetat. Kemudian dicuci berulang menggunakan metanol sebanyak tiga kali dengan variasi waktu 1 jam, 20 jam, dan 1 jam. Selanjutnya, dicuci menggunakan metanol dan aquabides selama 1 jam. Setelah proses pembuangan *template* selesai, selanjutnya partikel polimer dibiarkan pada suhu ruangan untuk mendapatkan partikel polimer yang kering. Partikel polimer yang dihasilkan dari proses pembuangan *template* disebut dengan MIP melamin. MIP melamin yang dihasilkan dari proses pembuangan *template* tersebut dikarakterisasi menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared*) untuk melihat gugus fungsi yang terkandung di dalam MIP melamin.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Polimer belum dicuci, MIP melamin dan NIP diuji menggunakan alat FTIR untuk melihat unsur-unsur yang terkandung di dalam polimer belum dicuci, MIP melamin serta NIP tersebut.



GAMBAR 2. (a) grafik FTIR polimer tidak dicuci, (b) grafik FTIR MIP melamin, (c) grafik FTIR NIP

Gambar 2 merupakan grafik hasil dari pengujian menggunakan alat FTIR. Pada **Gambar 2** (a) grafik FTIR dari polimer belum dicuci terdapat ikatan N-H *stretching* pada bilangan gelombang 3300-3500 cm⁻¹ yang mengindikasikan bahwa terdapat melamin pada polimer yang belum dicuci, selanjutnya juga terdapat ikatan C-N *stretching* pada bilangan gelombang 1000-1360 cm⁻¹ yang merupakan bilangan gelombang dari group amina dengan absorbansi sebanyak 0,25, tetapi absorbansi tersebut berkurang pada MIP melamin yaitu **Gambar 2** (b) dengan absorbansi sebanyak 0,14.

Gambar 2 (b) merupakan grafik FTIR dari MIP melamin. Pada **Gambar 2** (b) terdapat puncak pada bilangan gelombang 1690-1760 cm⁻¹ yang dominan dimiliki oleh ikatan C=O *stretching*, selanjutnya terdapat ikatan C-H *bending*, O-H *bending* dan C-O *stretching* pada bilangan gelombang 1350-1470 cm⁻¹, 1330-1430 cm⁻¹, dan 1000-1300 cm⁻¹. Ikatan-ikatan tersebut merupakan ciri khas dari group *carboxylic acid* yang merupakan gugus fungsional dari MAA dan EDMA.

Gambar 2 (c) merupakan grafik dari FTIR NIP. NIP adalah polimer yang dibuat tanpa menambahkan senyawa analitnya yaitu melamin. Meskipun di dalam NIP tidak ditambahkan melamin yang memiliki ikatan N-H dan C-N dan dominan terletak pada bilangan gelombang 1000-1360 cm⁻¹, tetapi pada **Gambar 2** (c) terdapat puncak pada bilangan gelombang 1000-1300 cm⁻¹

dengan absorbansi sebanyak 0,15 yang merupakan bilangan gelombang dari ikatan C-O *stretching*. Ikatan C-O merupakan ciri khas dari EDMA.

Grafik polimer yang belum dicuci yaitu **Gambar 2** (a), melamin sebagai *template* berikatan dengan MAA dan EDMA yang menyebabkan konsentrasi pada polimer tersebut lebih besar dibandingkan dengan MIP melamin dan NIP. Konsentrasi yang lebih besar menyebabkan absorbansinya menjadi besar yaitu sebanyak 0,25. Absorbansi berkurang menjadi 0,14 pada MIP melamin yaitu **Gambar 2** (b), hal ini disebabkan pada MIP melamin telah dilakukan proses pembuangan *template* sehingga konsentrasi melamin yang memiliki gugus fungsi amina menjadi berkurang.

PENUTUP

Telah berhasil dibuat MIP melamin dengan metode *cooling-heating* dan proses pembuangan *template* dengan metode pencucian berulang. Waktu yang dibutuhkan untuk membuat MIP melamin pada proses polimerisasi lebih efisien yaitu 7 jam, dibandingkan dengan metode yang menggunakan aliran nitrogen dan dimasukkan ke dalam *water bath* atau *oil bath* yaitu 17 jam [11], 20 jam [6], 24 jam [10,12, 14].

Hasil dari karakterisasi FTIR menunjukkan bahwa absorbansi gugus amina memiliki puncak pada bilangan gelombang 1000-1360 cm^{-1} sebanyak 0,25 untuk polimer yang belum dicuci dan 0,14 untuk MIP melamin. Hasil tersebut menunjukkan bahwa proses pembuangan *template* berhasil dengan berkurangnya absorbansi pada bilangan tersebut.

REFERENCE

- [1] Tyan, Y., *et al.* 2009. *Melamine Contamination*. Anal Bioanal Chem 395:729–735
- [2] WHO, 2009. *Report of a WHO Expert Meeting In collaboration with FAO Supported by Health Canada*
- [3] Gabriels, G., *et al.* 2015. *Melamine contamination in nutritional supplements - Is it an alarm bell for the general consumer, athletes, and 'Weekend Warriors'?*. Nutrition Journal 14:69
- [4] Suyanto dan Yulinar. 2008. *Melamin dalam Produk Pangan*. "Info POM". 9, (6). Jakarta: BPOM RI
- [5] Harsini, M., *et al.* S. 2014. *Melamine selective electrode based on nanoporous carbon/molecularly imprinted polymer*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6 (9):65-70
- [6] Yusof, N. A., *et al.* 2013. *Preparation and Characterization of Molecularly Imprinted Polymer as SPE Sorbent for Melamine Isolation*. Polymers, 5, 1215-1228
- [7] Lavignac, N., *et al.* 2006. *Concentration dependent atrazine–atrazine complex formation promotes selectivity in atrazine imprinted polymers*. Biosensors and Bioelectronics 22 138–144
- [8] Royani, I., *et al.* 2014. *An Atrazine Molecularly Imprinted Polymer Synthesized Using a Cooling-Heating Method with Repeated Washing: Its Physico-chemical Characteristics and Enhanced Cavities*. Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 5651 – 5662
- [9] Ahmad, A., *et al.* 2015. *Molecular Imprinted Polymer for Atrazine Detection Sensor: Preliminary Study*. Chemical Engineering Transactions Vol. 45, 2015
- [10] Li, J., *et al.* 2011. *A strategy for constructing sensitive and renewable molecularly imprinted electrochemical sensors for melamine detection*. Analytica Chimica Acta 706 255– 260
- [11] Liang, R., *et al.* 2009. *Potentiometric Sensor Based On Molecularly Imprinted Polymer For Determination Of Melamine In Milk*. Sensors and Actuators B 141 544–550
- [12] Yang, H., *et al.* 2009. *Molecularly imprinted polymer as SPE sorbent for selective extraction of melamine in dairy products*. Talanta 80 821–825
- [13] Yao, W., *et al.* 2008. *Adsorption of carbaryl using molecularly imprinted microspheres prepared by precipitation polymerization*. Polym. Adv. Technol ; 19: 812–816

- [14] Zhu, L., *et al.* 2015. *Determination of melamine in powdered milk by molecularly imprinted stir bar sorptive extraction coupled with HPLC*. *Journal of Colloid and Interface Science* 454 8–13
- [15] Komiyama, M., *et al.* 2003. *Molecular Imprinting, from Fundamentals to Applications*, German: Wiley-VCH, pp. 65-73
- [16] Yanti, *et al.* 2016. *Synthesis and characterization of MAA-based molecularly-imprinted polymer (MIP) with D-glucose template* . *Journal of Physics: Conference Series* 739 (2016) 012143
- [17] Nurhayati, L., *et al.* 2016. *Synthesis and Study of Guest-Rebinding of MIP Based on MAA Prepared using Theophylline Template*. *Journal of Physics: Conference Series* 739 (2016) 012127
- [18] Vasapollo, G., *et al.* 2011. *Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective*. *Int. J. Mol. Sci.* (2011), 12, 5908-5945